

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/064030 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 20/26**,
20/30, C01B 3/00

Ann Arbor, MI 48103 (US). **EDDAOUDI, Mohamed**
[US/US]; 2288 Stone Road, Ann Arbor, MI 48105 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/07250**

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Is, enbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juli 2002 (01.07.2002)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



(54) **Title:** METHOD FOR STORING, ABSORBING AND EMITTING GASES USING NOVEL FRAMEWORK MATERIALS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM SPEICHERN, ZUR AUFNAHME UND ABGABE VON GASEN UNTER VERWEN-
DUNG NEUARTIGER GERÜSTMATERIALIEN

WO 03/064030 A1

(57) **Abstract:** The invention relates to the technical field of gas storage, including the storage of methane and hydrogen. The invention especially relates to a method according to which a metal-organic framework material comprising pores, at least one metal ion, and at least one bidentate organic compound which is preferably bound to the cited metal ion as a co-ordination compound, is used to absorb and/or store and/or emit at least one gas. The invention also relates to a device comprising the above-mentioned material.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Feld der Speicherung von Gasen einschliesslich von Methan und Wasserstoff. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren, in welchem ein metallorganisches Gerüstmaterial, umfassend Poren und zumindest ein Metallion sowie mindestens eine zweizähnige organische Verbindung, die vorzugsweise als Koordinationsverbindung an das besagte Metallion gebunden ist, zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung, die das oben beschriebene Material umfasst.

BEST AVAILABLE COPY

10/580192
AP20 Rec'd PCT/PTO 23 MAY 2006

**Verfahren zum Speichern, zur Aufnahme und Abgabe von Gasen
unter Verwendung neuartiger Gerüstmaterialien**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Feld der Speicherung von Gasen einschließlich von Methan und Wasserstoff sowie insbesondere die Technik 10 der Brennstoffzellen. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren, in welchem ein metallorganisches Gerüstmaterial, umfassend Poren und zumindest ein Metallion sowie mindestens eine zweizähnige organische Verbindung, die vorzugsweise als Koordinationsverbindung an das besagte Metallion gebunden ist, zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum 15 Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung, die das oben beschriebene Material umfasst.

20 Die Technologie der Brennstoffzellen ist als eine der Kerntechnologien des 21. Jahrhunderts anzusehen, beispielsweise in Bezug auf stationäre Anwendungen, wie beispielsweise Kraftwerke, sowie auf mobile Anwendungen, wie beispielsweise Autos, Busse, Lastwagen, sowie auf tragbare Geräte, wie beispielsweise Mobiltelefone, Laptops, sowie so genannte "Auxiliary Power Units" (APU), wie sie zum Beispiel zur Energieversorgung in Kraftwerken verwendet werden. Der Grund hierfür liegt in der erhöhten Effizienz von Brennstoffzellen im Vergleich zu normalen Verbrennungsmotoren. Weiterhin erzeugen Brennstoffzellen signifikant weniger Schadstoffausstoß. Ein Überblick über die momentane Entwicklung 25 auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnologie kann in Hynek et al. "Int. J. Hydrogen Energy", 22, no. 6, S. 601 - 610 (1997), J.A. Kerres "Journal of Membrane 30

Science", 185, 2001, S. 3 - 27 sowie in einem weiteren Übersichtsartikel von G. March in "Materials Today", 4, No. 2 (2001), S. 20 – 24 gefunden werden.

Die Verwendung von metallorganischen Komplexen zum Speichern von gasförmigen C₁ bis C₄-Kohlehydraten ist in der EP-A 0 727 608 offenbart. Die dort offenbarten Komplexe sind jedoch schwer zu synthetisieren. Weiterhin ist die Speicherkapazität der beschriebenen Materialien gering, wenn nicht zu gering, für industrielle Anwendungen.

10 Ein weiterer Versuch, um Materialien, die zum Speichern von Gasen geeignet sind, bereitzustellen, ist die Verwendung von mit Alkalimetallen dotierten oder undotierten Kohlenstoff-Nanotubes. Ein Überblick über den momentanen Status der Forschung auf diesem Gebiet findet sich beispielsweise in Yang, "Carbon" 38 (2000), S. 623 - 641 und Cheng et al. "Science" 286, S. 1127 - 1129.

15 Angesichts des oben angeführten Stands der Technik besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, neue Materialien bereitzustellen, die besonders zum Speichern und/oder zur Aufnahme und/oder zur Abgabe von Gasen geeignet sind

20 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, und die vorliegende Erfindung bezieht sich
darauf, dass eine Methode zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder
zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum
Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe
25 von mindestens einem Gas bereitgestellt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das
Gas aufgenommen wird oder gespeichert wird oder abgegeben wird, oder aufge-
nommen und gespeichert wird, oder aufgenommen und abgegeben wird, oder ge-
speichert und abgegeben oder aufgenommen, gespeichert und abgegeben wird,
unter Verwendung von einem Medium, welches ein metallorganisches Ge-
30 rüstmaterial enthält, umfassend Poren und zumindest ein Metallion sowie zumin-

dest eine mindestens zweizähnige organische Verbindung, die an das besagte Metallion gebunden ist, vorzugsweise über eine Koordinationsverbindung.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf eine Vorrichtung zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas; vorzugsweise handelt es sich hierbei um eine Brennstoffzelle, die ein metallorganisches Gerüstmaterial umfasst, wie es hier definiert ist.

10 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Mediums umfassend ein metallorganisches Gerüstmaterial, welches Poren enthält sowie zumindest ein Metallion sowie weiterhin zumindest eine mindestens zweizähnige organische Verbindung, wobei diese organische Verbindung an das besagte Metallion gebunden ist, vorzugsweise über eine Koordinationsverbindung. Dabei wird das Medium verwendet zur Aufnahme oder zur Speicherung oder zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas, und zwar in stationären Anwendungen, in mobilen Anwendungen und in mobilen Anwendungen mit tragbaren Geräten, vorzugsweise in Kraftwerken, Autos, Lastwagen, Bussen, Mobiltelefone und Laptops.

25 Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf die Verwendung der Vorrichtung, wie sie hier beschrieben ist zur Versorgung von Kraftwerken mit Energie, sowie zur Versorgung von Autos, Lastwagen, Bussen, Mobiltelefone und Laptops mit Energie.

30 Das metallorganische Gerüstmaterial, welches Poren enthält, besteht zumindest aus mindestens einem Metallion sowie einer mindestens zweizähnigen organischen Verbindung, wobei die besagte zweizähnige organische Verbindung an das

besagte Metallion angebunden ist, vorzugsweise über eine Koordinationsverbindung. Solche Materialien sind per se bekannt und beschrieben, beispielsweise in US 5,648,508, EP-A-0 709 253, J. Sol. State Chem., 152 (2000) S. 3-20, Nature 402 (1999), S. 276 ff., Topics in Catalysis 9 (1999), S. 105-111, Science 291 (2001), S. 1021-23. Ein kostengünstiges Verfahren für die Herstellung dieser Materialien ist in der DE 10111230.0 beschrieben. Der diesbezügliche Inhalt der oben beschriebenen Druckschriften ist hierbei vollständig in die vorliegende Anmeldung einzubeziehen.

10 Die metallorganischen Gerüstmaterialien, wie sie in der vorliegenden Erfindung benutzt werden, enthalten Poren, insbesondere Mikro- und/oder Mesoporen, wobei Mikroporen definiert sind als Poren, die einen Durchmesser von 2 nm oder weniger aufweisen. Mesoporen sind definiert als Poren, die einen Durchmesser von mehr als 2 nm und bis zu 50 nm aufweisen, wie es definiert ist in Pure Applied Chem. 45, S. 71 ff., insbesondere S. 79 (1976). Das Vorliegen von Mikro- und/oder der Mesoporen kann durch Sorptionsmessungen überprüft werden, mit Hilfe derer die Aufnahmekapazität der metallorganischen Gerüstmaterialien bezüglich Stickstoff bei 77 K gemessen werden kann, und zwar gemäß der DIN 66131 sowie der DIN 66134. Ein I-förmiger Verlauf der Isothermen weist auf die Anwesenheit von Mikroporen hin. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die spezifische Oberfläche, wie sie gemäß Langmuir-Modell berechnet worden ist, vorzugsweise mehr als 5 m²/g, weiter bevorzugt mehr als 20 m²/g, weiter bevorzugt mehr als 50 m²/g, weiter besonders bevorzugt mehr als 500 m²/g, wobei die spezifische Oberfläche auch größer als 2000 m²/g sein kann.

25 Betreffend die metallische Komponente des metallorganischen Gerüstmaterials, wie es im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, sind insbesondere die Metallionen der Elemente der Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa bis VIIIa sowie Ib bis VIb des periodischen Systems der Elemente zu nennen. Dabei sind insbesondere zu nennen Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl,

Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb und Bi, wobei Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh und Co besonders bevorzugt sind. Als entsprechende Metallionen dieser Elemente sind insbesondere zu nennen: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^{+} , Ir^{2+} , Ir^{+} , Ni^{2+} , Ni^{+} , Pd^{2+} , Pd^{+} , Pt^{2+} , Pt^{+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^{+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{+} und Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^{+} .

Bezüglich der bevorzugten Metallionen sowie bezüglich weiterer Details betreffend diese Metallionen wird insbesondere auf die EP-A 0 790 253 verwiesen, insbesondere auf S. 10, Zeilen 8-30 des Abschnittes "The Metal Ions". Dieser Abschnitt ist in die vorliegende Anmeldung vollumfänglich einzubeziehen.

Bezüglich der mindestens zweizähnigen organischen Verbindung, die dazu in der Lage sein muss, mit dem Metallion zu koordinieren, sind im Prinzip alle Verbindungen denkbar, die für diesen Zweck eingesetzt werden können und die die oben genannten Bedingungen erfüllen, insbesondere, die mindestens zweizähnig sind. Die organische Verbindung muss zumindest zwei Zentren besitzen, die dazu in der Lage sind, mit den Metallionen eine koordinative Bindung einzugehen, insbesondere mit den Metallen der oben angegebenen Gruppen. Bezüglich der mindestens zweizähnigen organischen Verbindungen sollen die folgenden Verbindungen besonders erwähnt werden, wobei diese Verbindungen aufweisen:

- i) eine Alkylgruppen-Unterstruktur mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- ii) eine Arylgruppen-Unterstruktur mit 1 bis 5 Phenylringen,
- iii) eine Alkyl- oder Arylamin-Unterstruktur, bestehend aus Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Arylgruppen mit 1 bis 5 Phenylringen,

wobei die besagten Unterstrukturen zumindest eine mindestens zweizähnige funktionelle Gruppe "X" an sie gebunden haben, die kovalent an die Unterstruktur

der besagte Verbindung angebunden ist, und wobei die Gruppe X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus

CO₂H, CS₂H, NO₂, SO₃H, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄,
5 Sn(SH)₃, PO₃H, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, CH(RSH)₂, C(RSH)₃, CH(RNH₂)₂, C(RNH₂)₃, CH(ROH)₂, C(ROH)₃, CH(RCN)₂, C(RCN)₃, wobei R eine Alkylgruppe ist, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, oder eine Arylgruppe mit 1 bis 2 Phenylringen, und CH(SH)₂, C(SH)₃, CH(NH₂)₂, C(NH₂)₂, CH(OH)₂, C(OH)₃, CH(CN)₂ und C(CN)₃.

10

Insbesondere sind zu nennen substituierte oder nicht-substituierte, mono- oder polynukleare aromatische Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren sowie substituierte oder unsubstituierte aromatische, zumindest ein Heteroatom enthaltende Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, die einen oder mehrere Kerne umfassen.

15

Ein besonders bevorzugter Ligand ist die Terephthalsäure, und besonders bevorzugte Metallionen sind das Co²⁺- sowie das Zn²⁺-Ion.

20

Abgesehen von der zumindest zweizähnigen organischen Verbindung kann das metallorganische Gerüstmaterial, wie es im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verwendet wird, auch einen oder mehrere einzähnige Liganden enthalten, wobei diese einzähnigen Liganden insbesondere von den folgenden Substanzen abgeleitet werden:

25

- a. Alkylamine und ihre entsprechenden Alkylammoniumsalze, enthaltend geradkettige oder verzweigte oder zyklische aliphatische Gruppen, die jeweils 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen (sowie ihre entsprechenden Ammoniumsalze);
- b. Arylamine und deren entsprechende Arylammoniumsalze, aufweisend 1 bis 5 Phenylringe;

30

- c. Alkylphosphoniumsalze, enthaltend unverzweigte, verzweigte oder zyklische aliphatische Gruppen, die jeweils 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen;
- d. Arylphosphoniumsalze mit 1 bis 5 Phenylringen;
- 5 e. alkylische organische Säuren und deren entsprechende alkylische organische Anionen (sowie Salze), enthaltend unverzweigte, verzweigte oder zyklische aliphatische Gruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen;
- f. arylyche organische Säuren und deren entsprechende arylorganische Anionen sowie Salze mit 1 bis 5 Phenylringen;
- 10 g. aliphatische Alkohole mit unverzweigten, verzweigten oder zyklischen aliphatischen Gruppen sowie aufweisend 1 bis 20 Kohlenstoffatome;
- h. Arylalkohole mit 1 bis 5 Phenylringen;
- i. anorganische Anionen ausgewählt aus der Gruppe umfassend: Sulfate, Nitrate, Nitrite, Sulfite, Bisulfite, Phosphate, Hydrogenphosphate, Dihydrogenphosphate, Diphosphate, Triphosphate, Phosphate, Phosphite, Chloride, Chlorate, Bromide, Bromate, Jodide, Jodate, Karbonate, Bikarbonate sowie die entsprechenden Säuren und Salze der vorstehend genannten Anionen,
- 15 j. Ammoniak, Kohlenstoffdioxid, Methan, Sauerstoff, Ethylen, Hexan, Benzol, Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Naphthalen, Thiophen, Pyridin, Aceton, 1-2-Dichlorethan, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Ethanolamin, Triethylamin sowie trifluoromethylsulfonische Säure.

Weitere Details betreffend die zumindest zweizähnige organische Verbindung sowie die einzähnigen Substanzen, von welchen die Liganden der metallorganischen Gerüstmaterialien, wie sie in der vorliegenden Verbindung verwendet werden, abgeleitet sind, können der EP-A 0 790 253 entnommen werden, deren diesbezüglicher Inhalt volumnäßig in die vorliegende Anmeldung einzubeziehen ist.

Nachstehend findet sich eine Liste von Beispielen bereits synthetisierter und charakterisierter metallorganischer Gerüstmaterialien. Diese schließt neue isoreticulare metalorganische Gerüstmaterialien (IR-MOFs), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, ein. Derartige Materialien besitzen untereinander die gleiche Gerüsttopologie jedoch unterschiedliche Porengrößen und Kristalldichten. Derartige 5 IR-MOFs werden u.a. in M. Eddouadi et al., *Science* **295** (2002) 469, beschrieben, die voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingefügt wird.

10 Die verwendeten Lösungsmittel sind von besonderer Bedeutung für die Herstellung dieser Materialien und sind deshalb in nachstehender Tabelle ebenfalls aufgeführt. Die Werte der Zellen-Parameter (Winkel α , β und γ sowie die Zwischenräume a , b und c (in Angstrom)) wurden durch Röntgendiffraktometrie bestimmt und entsprechen der ebenfalls angegebenen Raumgruppe.

MOF-n	Bestandteile Molverhältnisse M+L	Lösungs- mittel s	α	β	γ	a	b	c	Raum- gruppe
MOF-0	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3(\text{BTC})$	Ethanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/ Mcm
MOF-2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.246 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (0.241 mmol)	DMF Toluol	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	P2(1)/n
MOF-3	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.89 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (1.93 mmol)	DMF MeOH	99.72	111.11	108.4	9.726	9.911	10.45	P-1
MOF-4	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.00 mmol) $\text{H}_3(\text{BTC})$ (0.5 mmol)	Ethanol	90	90	90	14.728	14.728	14.728	P2(1)3
MOF-5	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.22 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (2.17 mmol)	DMF Chlorben- zol	90	90	90	25.669	25.669	25.669	Fm-3m
MOF-38	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.27 mmol) $\text{H}_3(\text{BTC})$ (0.15 mmol)	DMF Chlorben- zol	90	90	90	20.657	20.657	17.84	14cm
MOF-31	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mmol $\text{H}_2(\text{ADC})$ 0.8 mmol	Ethanol	90	90	90	10.821	10.821	10.821	Pn(-3)m
MOF-12	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3 mmol $\text{H}_4(\text{ATC})$ 0.15 mmol	Ethanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.37 mmol H_2NDC 0.36 mmol	DMF Chlorben- zol	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mmol H_2NDC 0.2 mmol	DEF Chlor- benzol	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.10 mmol H_2ADC 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 mmol H_2ADB 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c
MOF-6	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.30 mmol $\text{H}_2(\text{BDC})$ 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c

MOF-7	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.15 mmol H ₂ (BDC) 0.15 mmol	H ₂ O	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1
MOF-69A	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 4,4'-BPDC 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c
MOF-69B	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.47 mmol H ₂ ATC 0.22 mmol	H ₂ O	90	93.86	90	12.987	11.22	11.336	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC) dehydr.			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/ mmc
MOF-14 Cu ₃ (BTB)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.28 mmol H ₃ BTB 0.052 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	26.946	26.946	26.946	Im-3
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-33 Zn ₂ (ATB)	ZnCl ₂ 0.15 mmol H ₄ ATB 0.02 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	19.561	15.255	23.404	Imma
MOF-34 Ni(ATC)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	10.066	11.163	19.201	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
MOF-36 Zn ₂ (MTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₄ MTB 0.04 mmol	H ₂ O DMF	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-39 Zn ₃ O(HBTB)	Zn(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 0.27 mmol H ₃ BTB 0.07 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	17.158	21.591	25.308	Pnma
NO305	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
NO306A	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn

NO29 MOF-0 ähnlich	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol H ₃ BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO Toluol	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR92 A2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.018 mmol H ₂ BDC 0.018 mmol	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95 C5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.36 mmol	NMP	90	112.8	90	14.460	11.085	15.829	P2(1)/n
Cu C ₆ H ₄ O ₆	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF Chlorbenzol	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c
M(BTC) MOF-0 ähnlich	Co(SO ₄) ₂ ·H ₂ O 0.055 mmol H ₃ BTC 0.037 mmol	DMF	wie MOF-0						
Tb(C ₆ H ₄ O ₆)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ (C ₆ H ₄ O ₆) 0.56 mmol	DMF Chlorbenzol	104.6	107.9	97.147	10.491	10.981	12.541	P-1
Zn (C ₂ O ₄)	ZnCl ₂ 0.370 mmol Oxalsäure 0.37 mmol	DMF Chlorbenzol	90	120	90	9.4168	9.4168	8.464	P(-3)1m
Co(CHO)	Co(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.043 mmol Ameisensäure 1.60 mmol	DMF	90	91.32	90	11.328	10.049	14.854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.185 mmol Ameisensäure 0.185 mmol	DMF	90	120	90	8.5168	8.5168	22.674	R-3c
Cu(C ₃ H ₂ O ₄)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.043 mmol Malonsäure 0.192 mmol	DMF	90	90	90	8.366	8.366	11.919	P43
Zn ₆ (NDC) ₅ MOF-48	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.097 mmol 14 NDC 0.069 mmol	DMF Chlorbenzol H ₂ O ₂	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m

MOF-47	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.185 mmol H ₂ (BDC[CH ₃] ₄) 0.185 mmol	DMF Chlor- benzol H ₂ O ₂	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)/c
MO25	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol BPhDC 0.085 mmol	DMF	90	112.0	90	23.880	16.834	18.389	P2(1)/c
Cu-Thio	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Thiophen- dicarbonsäure 0.085 mmol	DEF	90	113.6	90	15.4747	14.514	14.032	P2(1)/c
ClBDC1	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.0 84 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.622	18.413	C2/c
MOF-101	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol BrBDC 0.085 mmol	DMF	90	90	90	21.607	20.607	20.073	Fm3m
Zn ₃ (BTC) ₂	ZnCl ₂ 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF EtOH- Basen- zugabe	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
MOF-j	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O (1.65 mmol) H ₃ (BZC) (0.95 mmol)	H ₂ O	90	112.0	90	17.482	12.963	6.559	C2
MOF-n	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	Ethanol	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/mmc
PbBDC	Pb(NO ₃) ₂ (0.181 mmol) H ₂ (BDC) (0.181 mmol)	DMF Ethanol	90	102.7	90	8.3639	17.991	9.9617	P2(1)/n
Znhex	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.171 mmol) H ₃ BTB (0.114 mmol)	DMF p-Xylool Ethanol	90	90	120	37.1165	37.117	30.019	P3(1)c
AS16	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₂ (BDC) 0.927 mmol	DMF was- serfr.	90	90.13	90	7.2595	8.7894	19.484	P2(1)c
AS27-2	FeBr ₂ 0.927 mmol H ₃ (BDC) 0.464 mmol	DMF was- serfr.	90	90	90	26.735	26.735	26.735	Fm3m
AS32	FeCl ₃ 1.23 mmol H ₂ (BDC) 1.23 mmol	DMF was- serfr. Ethanol	90	90	120	12.535	12.535	18.479	P6(2)c

AS54-3	FeBr ₂ 0.927 BPDC 0.927 mmol	DMF was- serfr. n-Propa- nol	90	109.98	90	12.019	15.286	14.399	C2
AS61-4	FeBr ₂ 0.927 mmol m-BDC 0.927 mmol	Pyridin was- serfr.	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c
AS68-7	FeBr ₂ 0.927 mmol m-BDC 1.204 mmol	DMF was- serfr. Pyridin	90	90	90	18.3407	10.036	18.039	Pca2 ₁
Zn(ADC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ (ADC) 0.36 mmol	DMF Chlor- benzol	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.30 mmol H ₄ (ATC) 0.15 mmol	Ethanol	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF Chlor- benzol	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.20 mmol H ₂ NDC 0.20 mmol	DEF Chlor- benzol	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC	DMSO	68.08	75.33	88.31	8.631	10.207	13.114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC		90	99.2	90	19.289	17.628	15.052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.23 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF H ₂ O	107.9	105.06	94.4	8.326	12.085	13.767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	DMF H ₂ O/ Ethanol	90	97.69	90	29.677	9.63	7.981	C2/c
Zn ₃ (PDC)2.5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF/ CIBz H ₂ O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.428	P-1
Cd ₂ (TPDC)2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.06 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	Metha- nol/ CHP H ₂ O	70.59	72.75	87.14	10.102	14.412	14.964	P-1
Tb(PDC)1.5	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (PDC) 0.034 mmol	DMF H ₂ O/ Ethanol	109.8	103.61	100.14	9.829	12.11	14.628	P-1

ZnDBP	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.05 mmol Dibenzylphosphat 0.10 mmol	MeOH	90	93.67	90	9.254	10.762	27.93	P2/n
Zn ₃ (BPDC)	ZnBr ₂ 0.021 mmol 4,4'BPDC 0.005 mmol	DMF	90	102.76	90	11.49	14.79	19.18	P21/n
CdBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.100 mmol H ₂ (BDC) 0.401 mmol	DMF Na ₂ SiO ₃ (aq)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.009 mmol H ₂ (mBDC) 0.018 mmol	DMF MeNH ₂	90	101.1	90	13.69	18.25	14.91	C2/c
Zn ₄ OBNDc	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.041 mmol BNDC	DEF MeNH ₂ H ₂ O ₂	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.14 mmol TCA 0.026 mmol	DMF Chlorbenzol	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.069 mmol TCA 0.026 mmol	DMF Chlorbenzol	90	90	90	23.272	23.272	23.372	Pm-3n
Formiat	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.138 mmol Ameisensäure 0.43 mmol	H ₂ O Ethanol	90	90	120	10.668	10.667	4.107	R-3m
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol Ameisensäure 86.90 mmol	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c
NO330	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	Formamid	90	90	90	8.7749	11.655	8.3297	Pnna
NO332	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	DIP	90	90	90	10.0313	18.808	18.355	Pbcn

NO333	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.2754	23.861	12.441	Cmcm
NO335	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.5964	10.187	14.945	P21/n
NO336	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol Ameisensäure 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.7945	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol Benzoesäure 0.92 mmol Bipyridin 0.46 mmol	Ethanol	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pbcn
NO29 MOF-0 ähnlich	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol H ₃ BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
Mn(hfac) ₂ (O ₂ CC ₆ H ₅)	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol Hfac 0.92 mmol Bipyridin 0.46 mmol	Ether	90	95.32	90	9.572	17.162	14.041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0288 mmol H ₂ BDC 0.0072 mmol	DMF CH ₃ CN	90	91.37	90	17.96	6.38	7.19	C2/c
BPR48A2	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO Toluol	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0.024 mmol H ₂ BDC 0.048 mmol	DMSO Methanol	90	91.172	90	33.181	9.824	17.884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.024 mmol	DMSO n-Propanol	90	90.096	90	14.5873	14.153	17.183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0.0016 mmol H ₃ BTC 0.0064 mmol	DMSO Benzol	90	95.316	90	10.0627	10.17	16.413	P2(1)/c
BPR69B1	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc

BPR73E4	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 0.006 mmol H ₂ BDC 0.003 mmol	DMSO Toluol	90	92.324	90	8.7231	7.0568	18.438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0.0009 mmol H ₂ BzPDC 0.0036 mmol	DMSO	90	104.17	90	14.4191	6.2599	7.0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.018 mmol H ₂ BDC 0.036 mmol	DMF	90	115.11	90	28.049	9.184	17.837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 0.027 mmol H ₂ BDC 0.027 mmol	DMF	90	119.06	90	11.4746	6.2151	17.268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 0.0068 mmol H ₂ BDC 0.202 mmol	DMF	90	90	90	9.7721	21.142	27.77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0.0025 mmol H ₂ BDC 0.075 mmol	DMF	90	90	90	18.3449	10.031	17.983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.010 mmol H ₂ BDC 0.010 mmol	DMF	80.98	89.69	83.412	9.8752	10.263	15.362	P-1
	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95A2	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c
CuC ₆ F ₄ O ₄	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF Chlor-benzol	90	98.834	90	10.9675	24.43	22.553	P2(1)/n
Fe Formic	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.370 mmol Ameisensäure 0.37 mmol	DMF	90	91.543	90	11.495	9.963	14.48	P2(1)/n
Mg Formic	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.370 mmol Ameisensäure 0.37 mmol	DMF	90	91.359	90	11.383	9.932	14.656	P2(1)/n
MgC ₆ H ₄ O ₆	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF	90	96.624	90	17.245	9.943	9.273	C2/c
Zn C ₂ H ₄ BDC MOF-38	ZnCl ₂ 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n

MOF-49	ZnCl ₂ 0.44 mmol m-BDC 0.261 mmol	DMF CH ₃ CN	90	93.459	90	13.509	11.984	27.039	P2/c
MOF-26	Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.8797	16.017	26.176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF Ethanol	90	107.49	90	29.3241	21.297	18.069	C2/c
MOF-109	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.8801	16.834	18.389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF Ethanol	90	102.16	90	10.6767	18.781	21.052	C2/c
MOF-110	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Thiophendicarbon- säure 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.0652	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Thiophendicarbon- säure.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.206	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol Thiophendicarboxyl 0.085 mmol	DBF/ Methanol	90	113.63	90	15.4747	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.01	9.3845	10.794	10.831	P-1
Clbdc1	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DEF	90	105.56	90	14.911	15.622	18.413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.9238	18.727	15.529	P2(1)/m
Tb(BTC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.6986	11.368	19.721	
Zn ₃ (BTC) ₂ Honk	ZnCl ₂ 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF Ethanol	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
Zn ₄ O(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.066 mmol	DMF Ethanol	90	90	90	41.5594	18.818	17.574	aba2

	14NDC 0.066 mmol								
CdTDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.014 mmol Thiophen 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol	DMF H ₂ O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.160 mmol o-Br-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₂ N-BDC 0.60 mmol	DEF Ethanol	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.11 mmol [C ₃ H ₇ O] ₂ -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.13 mmol [C ₃ H ₁₁ O] ₂ -BDC 0.50 mmol	DEF	90	90	90	12.882	12.882	12.882	Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol [C ₂ H ₄]-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.842	25.842	25.842	Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.07 mmol 1,4NDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	12.914	12.914	12.914	Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.55 mmol 2,6NDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	30.092	30.092	30.092	Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05 mmol BPDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	17.147	23.322	25.255	Pnnm
IRMOF-10	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.02 mmol BPDC 0.012 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m
IRMOF-11	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05 mmol HPDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-12	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

IRMOF-13	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.048 mmol PDC 0.31 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0126 mmol TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m

	ADC	Acetylendicarbonsäure
	NDC	Naphthalindicarbonsäure
5	BDC	Benzoldicarbonsäure
	ATC	Adamantantetracarbonsäure
	BTC	Benzoltricarbonsäure
	BTB	Benzoltribenzoat
	MTB	Methantetraabenzoat
10	ATB	Adamantantetraabenzoat
	ADB	Adamantandibenzoat

15 Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Gerüstmaterialien der Art, wie sie hier beschrieben sind, die Zn²⁺ als Metallionen enthalten sowie Liganden, die von der Terephthalsäure als zweizähnige Verbindung abgeleitet sind. Solche Gerüstmaterialien sind auch bekannt als MOF-5 in der Literatur.

20 Weitere Metallionen sowie mindestens zweizähnige organische Verbindungen sowie einzähnige Substanzen, die jeweils für die Herstellung der besagten metallorganischen Gerüstmaterialien nützlich sein können und in der vorliegenden Erfindung benutzt werden können, sowie Verfahren zur Herstellung derselben sind insbesondere offenbart in der EP-A 0 790 253, der US 5,648,508 sowie der DE 10111230.0.

Bezüglich der Lösungsmittel, die besonders für die Herstellung von MOF-5 nützlich sind, sind zusätzlich zu den Lösungsmitteln, die in den oben genannten Druckschriften offenbart sind, die folgenden Lösungsmittel zu nennen: Diethylformamid, Diethylformamid sowie N-Methylpyrrolidon. Diese können allein, in Verbindung miteinander oder in Verbindung mit anderen Lösungsmitteln verwendet werden. Während der Herstellung der organischen Gerüstmaterialien, insbesondere während der Herstellung von MOF-5, werden die Lösungsmittel sowie die Mutterlaugen nach der Kristallisation in das Verfahren zurückgeführt, um Kosten und Material zu sparen.

Das Abtrennen der organischen Gerüstmaterialien, insbesondere von MOF-5, von der Mutterlauge nach der Kristallisation kann mit allen Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind, erreicht werden. Solche Verfahren sind beispielsweise Fest-
15 Flüssig-Trennungen wie Zentrifugieren, Extraktion, Filtration, Membranfiltration, Cross-Flow-Filtration, Flockung unter Verwendung von Flockungsmitteln (nicht-ionischen, kationischen sowie anionischen Zusatzstoffen) oder die Zugabe von Substanzen, die den pH-Wert verschieben, wie beispielsweise Salze, Säuren oder Basen; weiterhin durch Flotation, Sprühtrocknung oder Sprühgranulation, sowie 20 auch durch Verdampfen der Mutterlauge bei erhöhten Temperaturen und/oder im Vakuum sowie durch Aufkonzentrieren des Festkörpers.

Die abgetrennten Gerüstmaterialien, insbesondere MOF-5, können kompaktiert geschmolzen, extrudiert, koextrudiert, verpresst, versponnen, aufgeschäumt werden. Weiterhin können sie entsprechend den Verfahren, die von der Verarbeitung 25 von Kunststoffen bekannt sind, granuliert werden. Ganz allgemein werden die Materialien in der Form von Pellets oder als dünne Schichten oder als dünne Platten im Sinne der vorliegenden Erfindung verwendet. Jedoch erlauben die oben genannten Verfahren die Herstellung verschiedener weitergehender Geometrien 30 und körperlicher Ausführungsformen, die notwendig sind für die weit verbreiteten Anwendungen der besagten Materialien im Sinne der vorliegenden Erfindung,

insbesondere wenn sie in tragbaren oder mobilen Anwendungen eingesetzt werden sollen.

Bezüglich der Gase, die aufgenommen und/oder gespeichert und/oder abgegeben werden sollen, sind insbesondere zu nennen: Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Wasserstoff, Stickstoff, Edelgase, CO, CO₂, natürlich vorkommende Gase, Synthesegase, Verbindungen, die diese Gase erzeugen und/oder liefern, sowie Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen. Besonders bevorzugt sind Wasserstoff, Mischungen, die Wasserstoff enthalten, Substanzen, die Wasserstoff erzeugen und liefern, sowie eine Gasmischung, die zumindest eine Wasserstoff liefernde und/oder Wasserstoff erzeugende Substanz enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform wird das metallorganische Gerüstmaterial in Kontakt gebracht mit zumindest einer Substanz, die die Kapazität erhöht, wobei diese Substanz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus: Lösungsmittel, Komplexe, Metalle, Metallhydride, Legierungen, sowie Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen. Dies betrifft beispielsweise Ausführungsformen der oben genannten Substanzen, abgeleitet von Palladium, Platin, Nickel und Ruthenium als Metall.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas, beinhaltend zumindest ein metallorganisches Gerüstmaterial, wie es in der vorliegenden Erfindung definiert ist.

Die besagte Vorrichtung kann die folgenden weiteren Komponenten enthalten:

30 einen Behälter, der das metallorganische Gerüstmaterial aufnimmt;

- eine Öffnung zur Zu- oder Abfuhr, die es zumindest einem Gas erlaubt, in die Vorrichtung oder aus der Vorrichtung zu gelangen;
- ein gasdichter Aufnahmemechanismus, der dazu in der Lage ist, das Gas unter Druck innerhalb des Containers zu halten.

5

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Brennstoffzelle, die das Speichermedium umfassend das mindestens eine metallorganische Gerüstmaterial, wie in der vorliegenden Erfindung beschrieben, aufnimmt.

10 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf die Verwendung des Mediums, umfassend zumindest ein metallorganisches Gerüstmaterial, wie es in der vorliegenden Erfindung beschrieben ist, zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur 15 Abgabe von mindestens einem Gas in den folgenden Anwendungen: stationäre, mobile, mobile tragbare Anwendungen, vorzugsweise in Kraftwerken, Autos, Lastwagen, Bussen, Mobiltelefonen, Laptops, sowie die Verwendung der Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung zur Energielieferung in Kraftwerken, Autos, Lastwagen, Bussen, Mobiltelefonen sowie Laptops. Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Verfahren zur Verwendung der Brennstoffzelle, umfassend mindestens ein metallorganisches Gerüstmaterial, zur Lieferung 20 von Energie an Kraftwerke, Autos, Lastwagen, Busse, Mobiltelefone sowie Laptops.

25 Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Rahmen der folgenden Beispiele beschrieben. Dabei sind die Beispiele nicht so zu verstehen, dass sie den Umfang der vorliegenden Erfindung in irgendeiner Art und Weise begrenzen oder einschränken.

30 **BEISPIELE**

5 Fig. 1 zeigt ein Pulverröntgendiffraktogramm des MOF-5-organischen Gerüstmaterials, wie es gemäß Beispiel 1 hergestellt worden ist. Dabei bezeichnet die horizontale x-Achse den Streuwinkel 2Θ in Grad und die vertikale y-Achse repräsentiert eine Streuintensität in willkürlichen Einheiten.

10 Fig. 2 zeigt die Sorptionsisotherme bezüglich Argon von einem MOF-5-Material bei 87 K. Dabei gibt die horizontale x-Achse den relativen Druck P/P_0 an und die vertikale y-Achse das adsorbierte Volumen in cm^3/g bei Standardbedingungen.

15 Fig. 3 zeigt die Wasserstoffsorptionsisotherme bezüglich Wasserstoff von MOF-5 bei 30 °C. Dabei gibt die horizontale x-Achse den Wasserstoff-Partialdruck in mbar an, während die vertikale y-Achse die adsorbierte Menge in mg/g Adsorbens angibt. Die oberen durch eine Linie verbundenen Punkte bezeichnen dabei das erfindungsgemäße Gerüstmaterial, wohingegen der untere Linienzug das Vergleichsmaterial aus Bsp. 3 repräsentiert.

20

Beispiel 1 (Herstellung von MOF-5)

Ausgangsmaterial	molare Menge	Berechnet	experimentell
Terephthalsäure	12,3 mmol	2,04 g	2,04 g
Zinknitrat-Tetrahydrat	36,98 mmol	9,67 g	9,68 g
Diethylformamid (Merck)	2568,8 mmol	282,2 g	282,2 g

25 Die oben genannten Mengen an Ausgangsmaterialien wurden in einem Becherglas gelöst, und zwar in der Reihenfolge: Diethylformamid, Terephthalsäure und

Zinknitrat. Die daraus resultierende Lösung wurde in zwei Autoklaven (250 mm) gefüllt, wobei jeweils die Innenwände mit Teflon bedeckt waren.

Die Kristallisation wurde bei 150 °C durchgeführt und dauerte 20 Stunden. Da-
5 nach wurde das orangefarbene Lösungsmittel von den gelben Kristallen dekantiert und die besagten Kristalle wurden noch einmal mit 20 mm an Diemethylforma-
mid bedeckt, welches wiederum dekantiert wurde. Dieses Verfahren wurde drei-
mal wiederholt. Danach wurden 20 mm Chloroform auf den Festkörper aufge-
bracht, der danach gewaschen und mit dem besagten Lösungsmittel zwei weitere
10 Male dekantiert wurde.

Die Kristalle (14,4 g), die noch feucht waren, wurden in eine Vakuumapparatur eingeschleust und zunächst bei Raumtemperatur im Vakuum (10^{-4} mbar) getrock-
net und daran anschließend bei 120 °C getrocknet. Daran anschließend wurde das
15 so entstandene Produkt durch Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, sowie durch eine Bestimmung der Absorptionsisothermen zur Bestimmung der Mikro-
poren. Das Produkt zeigt das Röntgenpulver-diffraktogramm wie in Abbildung 1 dargestellt, welches genau das Diffraktogramm ist, welches man von MOF-5 er-
wartet.

20 Die Sorptionsisotherme, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist, wurde unter Verwendung von Argon bestimmt (bei 87 K; Micromeritics ASAP 2010) und zeigt eine Iso-
therme vom Typ I, welche typisch ist für mikroporöse Materialien. Es wird eine spezifische Oberfläche von 3020 mm^2/g bestimmt, berechnet entsprechend der
25 Langmuir-Isotherme. Weiterhin ergibt sich ein Volumen der Mikroporen von 0,07 mm/g (bei einem Relativdruck von $p/p^0 = 0,4$).

30 Beispiel 2

Die Fähigkeit des Materials aus Beispiel 1, Wasserstoff aufzunehmen, wurde durch Verwendung einer magnetischen Suspensionswaage der Firma Rubotherm Präzisionsmesstechnik GmbH, Bochum, bestimmt, und zwar in folgender Weise:
5 Die Probe wurde gewogen und in die Apparatur eingebracht. Nach dem Schließen der Apparatur und dem Evakuieren der Probe auf einen Druck von 10^{-5} mbar durch Verwendung einer Membranvorpumpe sowie einer Turbomolekularpumpe, wurde die Probe unter Vakuum für 16 Stunden auf 100 °C erhitzt.

Nachdem die Probe thermisch bei einer Temperatur von 30 °C stabilisiert worden
10 ist, wurde Wasserstoff (Reinheit 99,999 %; Firma Messer) bei verschiedenen Drucken, wie in Fig. 3 dargestellt, hinzufügt. Die daraus resultierende Sorptionsisotherme ist in Fig. 3 gezeigt. Diese Figur zeigt, dass bei einem Wasserstoffdruck von ungefähr 150 mbar die Probe dazu in der Lage ist, ungefähr 1 Gew.-% Wasserstoff, relativ zum Gesamtgewicht der aktivierte Probe, zu speichern. Durch
15 weiteres Erhöhen des Druckes kann die Speicherkapazität sogar noch weiter erhöht werden.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

20 Unter Verwendung desselben experimentellen Aufbaus und desselben Verfahrens wie in Beispiel 2 dargestellt, wurde die Speicherkapazität bezüglich Wasserstoff von aktiviertem Kohlenstoff (Firma CECA, AC40; spezifische Oberfläche gemäß Langmuir-Isotherme $2037 \text{ m}^2/\text{g}$) gemessen. Figur 3 zeigt eine signifikant geringere Kapazität des aktivierten Kohlenstoffs im Vergleich zum MOF-5-Material.

Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Auf-
nahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum
Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur
Abgabe von mindestens einem Gas, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas
aufgenommen wird, gespeichert wird, oder abgegeben wird, oder aufge-
nommen und gespeichert wird, oder aufgenommen und abgegeben wird,
10 oder gespeichert wird und abgegeben wird, oder aufgenommen, gespei-
chert und abgegeben wird, mittels eines Mediums, umfassend ein me-
tallorganisches Gerüstmaterial, enthaltend Poren und zumindest ein Me-
tallion sowie zumindest eine mindestens zweizähnige organische Verbin-
15 dung, wobei diese organische Verbindung an das besagte Metallion ange-
bunden ist, vorzugsweise über eine Koordinationsbindung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas aus
mindestens einem Gas ausgewählt aus der folgenden Gruppe besteht: Was-
20 serstoff, Stickstoff, Edelgase, CO, CO₂ sowie Verbindungen, die diese Ga-
se erzeugen und/oder liefern.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gas Wasserstoff ist, eine
Gasmischung, die Wasserstoff enthält, eine Substanz, die Wasserstoff er-
zeugt oder liefert, eine Gasmischung, umfassend zumindest eine Wasser-
stoff-liefernde und/oder Wasserstoff-erzeugende Substanz.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeich-
net, dass das Metallion ausgewählt wird aus der Gruppe der Ionen der

Elemente aus den Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa bis VIIa sowie Ib bis VIb des Periodensystems der Elemente.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das metallorganische Gerüstmaterial in Kontakt gebracht wird mit zumindest einem Medium, welches die Speicherkapazität erhöht, und welches ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus: Lösungsmittel, Komplexe, Metalle, Metallhydride, Metallegierungen sowie Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Substanzen.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens zweizähnige organische Verbindung ausgewählt wird aus substituierten oder nicht substituierten aromatischen Polycarbon-säuren, die einen oder mehrere Kerne umfassen; sowie substituierten oder unsubstituierten-aromatischen-Polycarbonsäuren, die mindestens ein He-teroatom enthalten und einen oder mehrere Kerne enthalten können.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das metallorganische Gerüstmaterial Poren umfasst und eine spe-zifische Oberfläche von $\geq 20 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, wobei die spezifische Ober-fläche via BET-Absorption gemäß DIN 66131 bestimmt wird.
- 20 8. Vorrichtung zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas, welches ein metallorganisches Ge-rüstmaterial beinhaltet wie in einem der vorstehenden Ansprüche definiert.
- 25 30 9. Vorrichtung nach Anspruch 8, weiter enthaltend:
einen Behälter, welcher das metallorganische Gerüstmaterial aufnimmt;

eine Öffnung, bzw. einen Auslass, der es ermöglicht, dass das mindestens eine Gas in die oder aus der Vorrichtung gelangt;
einen gasdichten Aufnahme-Mechanismus, der dazu in der Lage ist, das Gas unter Druck innerhalb des Behältnisses zu halten.

5

10. Brennstoffzelle, die das Medium wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält.

11. Verwendung eines Mediums enthaltend ein metallorganisches Gerüstmaterial, welches Poren enthält und zumindest ein Metallion sowie zumindest eine mindestens zweizähnige organische Verbindung, wobei die organische Verbindung an das besagte Metallion gebunden ist, vorzugsweise über eine Koordinationsbindung, zur Aufnahme, zum Speichern oder zur Abgabe, oder zur Aufnahme und zum Speichern, oder zur Aufnahme und zur Abgabe, oder zum Speichern und zur Abgabe, oder zur Aufnahme, zum Speichern und zur Abgabe von mindestens einem Gas in stationären, mobilen und mobil tragbaren Anwendungen.

10

15

20

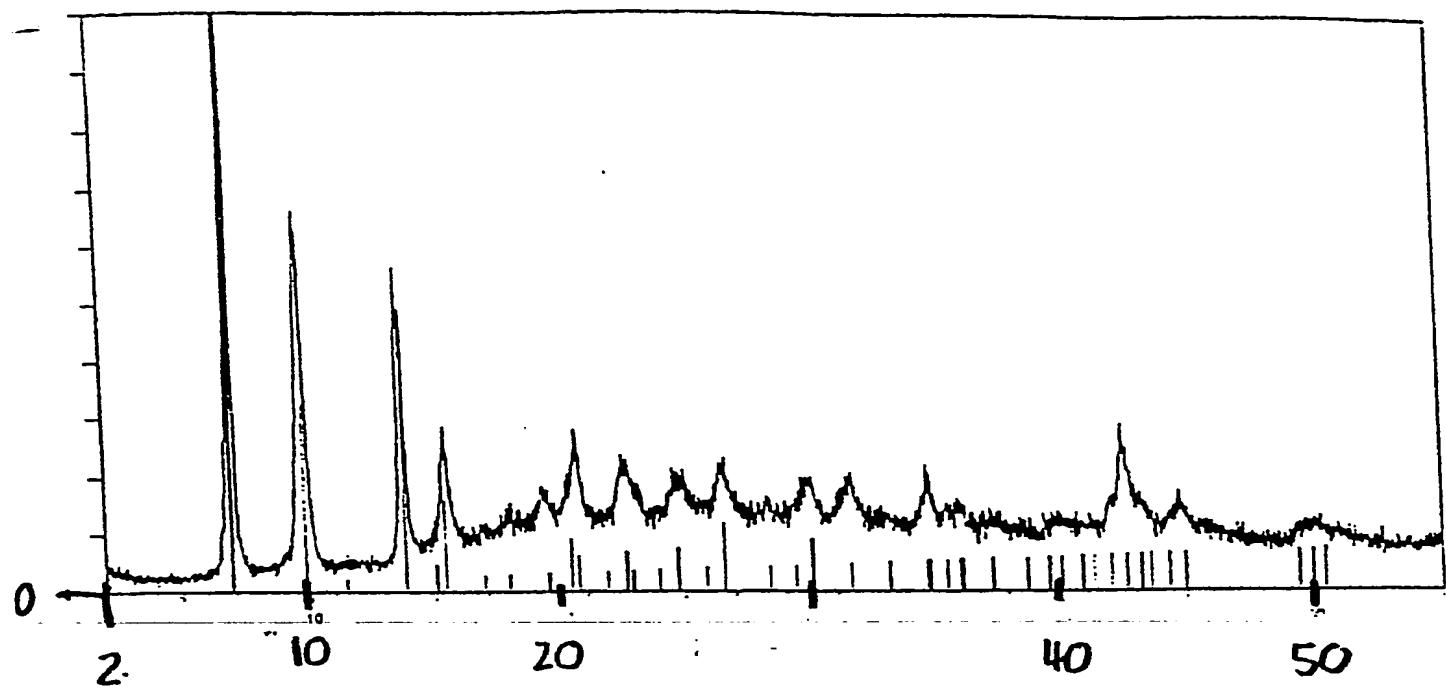
12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei die Anwendungen sind: Kraftwerke, Kraftfahrzeuge, Lastwagen, Busse, Mobiltelefone, Laptops.

13. Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9 zur Energielieferung an Kraftwerke, Kraftfahrzeuge, Lastwagen, Busse, Mobiltelefone, Laptops.

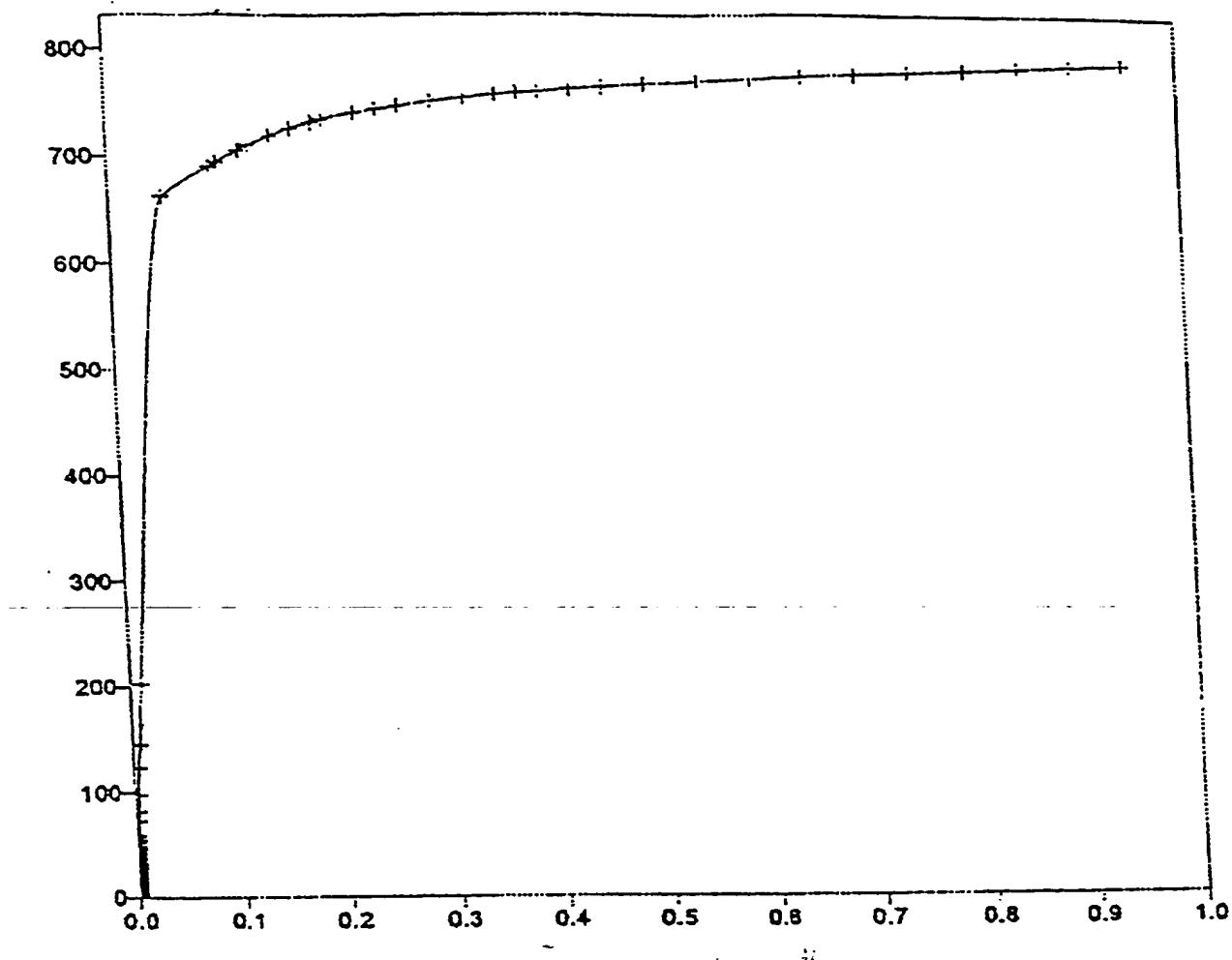
25

14. Verwendung der Brennstoffzelle gemäß Anspruch 10 zur Energielieferung an Kraftwerke, Kraftfahrzeuge, Lastwagen, Bussen, Mobiltelefone, Laptops.

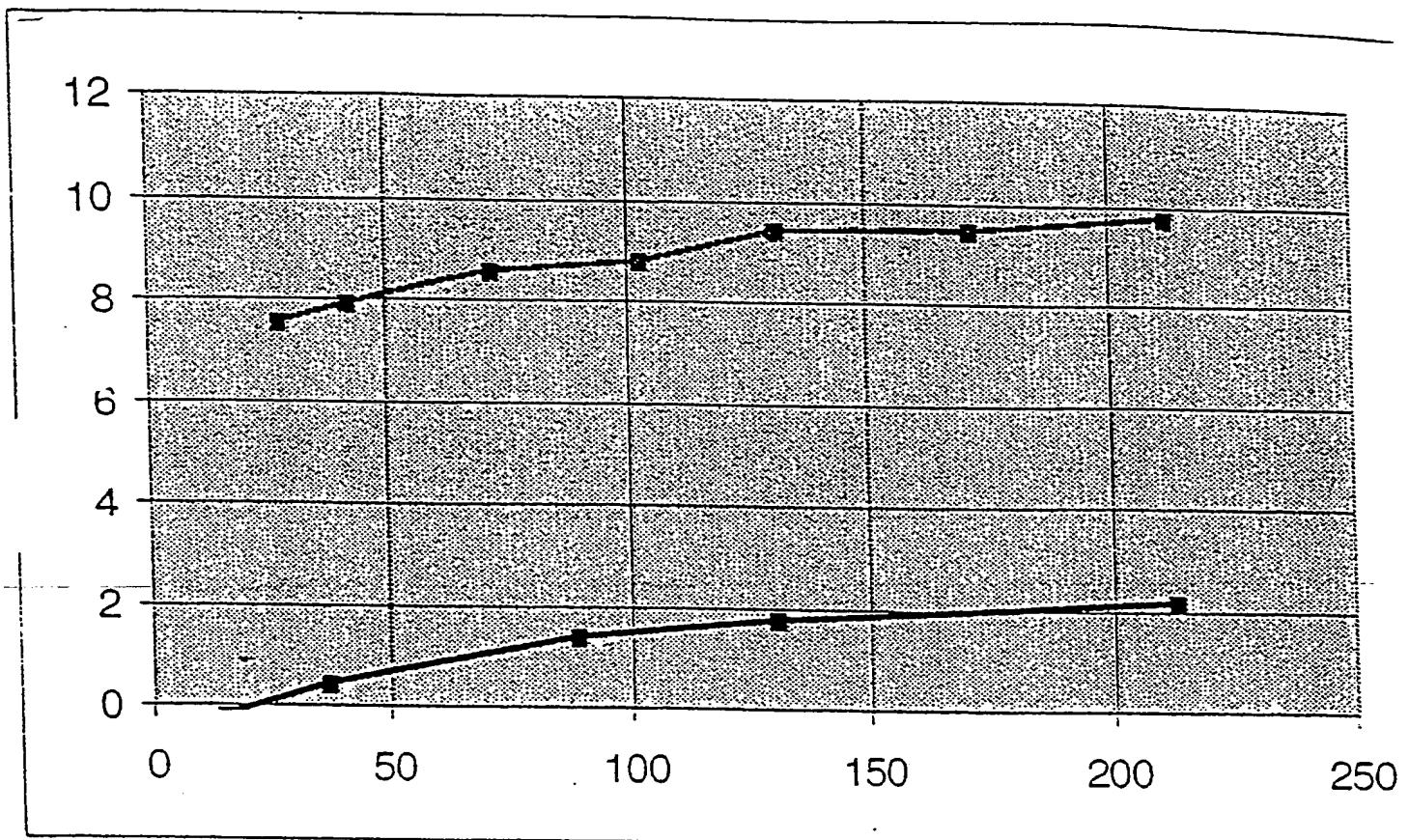
Figur 1



Figur 2



Figur 3



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J20/26 B01J20/30 C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 070 538 A (BOC GROUP INC) 24 January 2001 (2001-01-24) page 2, line 34 - line 49 page 3, line 20 - line 35 page 5, line 1 - line 23; claims; examples; table 1	1-9, 11-13
E	DE 101 11 230 A (BASF AG) 19 September 2002 (2002-09-19) cited in the application page 2 -page 4; claims; examples	1-9, 11-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2002

Date of mailing of the International search report

12/11/2002

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de Cauwer, R

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI H ET AL: "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", NATURE, MACMILLAN JOURNALS LTD. LONDON, GB, VOL. 402, PAGE(S) 276-279 XP002202999 ISSN: 0028-0836 cited in the application page 276 -page 279 ---	1-9, 11-13
X	M. EDDAOUDI: "Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks" ACC. CHEM. RES., vol. 34, no. 4, 2001, pages 319-330, XP002218187 page 319 -page 330 ---	1-9, 11-13
X	A. J. FLETCHER: "Adsorption dynamics of gases and vapors on the nanoporous metal organic framework material Ni ₂ (4,4'-bipyridine)3(NO ₃) ₄ : Guest modification of host sorption behavior" J.AM.CHEM.SOC., vol. 123, 2001, pages 10001-10011, XP002218188 page 10001 -page 10011 ---	1-9, 11-13
X	M. EDDAOUDI: "Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage" SCIENCE, vol. 295, 18 January 2002 (2002-01-18), pages 469-472, XP002218189 page 469 -page 472 ---	1-9, 11-13
X	M. EDDAOUDI: "Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties" J.AM.CHEM.SOC., vol. 122, 2000, pages 1391-1397, XP002218190 page 1391 -page 1397 ---	1-9, 11-13
X	B. CHEN: "Interwoven Metal organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores" SCIENCE, vol. 291, 9 February 2001 (2001-02-09), pages 1021-1023, XP002218191 cited in the application page 1021 -page 1023 -----	1-9, 11-13

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 10, 14 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplementary sheet further indication PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box I.2

Claims 10, 14

The current Claims 10 and 14 concern a fuel cell. However, within the meaning of PCT Article 5, the application description and examples support only a medium which absorbs, stores and/or emits gases. In the present case, the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that a search directed to a fuel cell appears unjustified. Nevertheless, the claims also lack the requisite clarity (PCT Article 6) since they attempt to define the fuel cell by means of the desired result. This lack of clarity is also such that it renders a search covering the entire range of protection sought impossible. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear clear, supported or disclosed in the above sense, that is, the parts concerning the products which do not relate to a fuel cell.

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07250

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1070538	A	24-01-2001	EP	1070538 A2		24-01-2001
DE 10111230	A	19-09-2002	DE	10111230 A1		19-09-2002
			WO	02070526 A1		12-09-2002

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J20/26 B01J20/30 C01B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 070 538 A (BOC GROUP INC) 24. Januar 2001 (2001-01-24) Seite 2, Zeile 34 - Zeile 49 Seite 3, Zeile 20 - Zeile 35 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 23; Ansprüche; Beispiele; Tabelle 1 ---	1-9, 11-13
E	DE 101 11 230 A (BASF AG) 19. September 2002 (2002-09-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 2 -Seite 4; Ansprüche; Beispiele ---	1-9, 11-13 -/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25. Oktober 2002

12/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

de Cauwer, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LI H ET AL: "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", NATURE, MACMILLAN JOURNALS LTD. LONDON, GB, VOL. 402, PAGE(S) 276-279 XP002202999 ISSN: 0028-0836 in der Anmeldung erwähnt Seite 276 -Seite 279 ---	1-9, 11-13
X	M. EDDAOUDI: "Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks" ACC. CHEM. RES., Bd. 34, Nr. 4, 2001, Seiten 319-330, XP002218187 Seite 319 -Seite 330 ---	1-9, 11-13
X	A. J. FLETCHER: "Adsorption dynamics of gases and vapors on the nanoporous metal organic framework material Ni ₂ (4,4'-bipyridine)3(NO ₃) ₄ : Guest modification of host sorption behavior" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 123, 2001, Seiten 10001-10011, XP002218188 Seite 10001 -Seite 10011 ---	1-9, 11-13
X	M. EDDAOUDI: "Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage" SCIENCE, Bd. 295, 18. Januar 2002 (2002-01-18), Seiten 469-472, XP002218189 Seite 469 -Seite 472 ---	1-9, 11-13
X	M. EDDAOUDI: "Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 122, 2000, Seiten 1391-1397, XP002218190 Seite 1391 -Seite 1397 ---	1-9, 11-13
X	B. CHEN: "Interwoven Metal organic framework on a periodic minimal surface with extra-large pores" SCIENCE, Bd. 291, 9. Februar 2001 (2001-02-09), Seiten 1021-1023, XP002218191 in der Anmeldung erwähnt Seite 1021 -Seite 1023 -----	1-9, 11-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/07250**Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. 10, 14 weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 10,14

Die geltenden Patentansprüche 10 und 14 beziehen sich auf eine Brennstoffzelle.

Die Patentanmeldung hat aber nur Stütze durch die Beschreibung und Beispiele im Sinne von Art. 5 PCT für einen Medium das Gase aufnimmt, speichert und/oder abgibt. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in dem Maße, daß eine Recherche für Brennstoffzelle nicht gerechtfertigt erscheint. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, die Brennstoffzelle über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dargestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend die Produkte die nicht auf eine Brennstoffzelle bezogen sind.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1070538	A	24-01-2001	EP	1070538 A2		24-01-2001
DE 10111230	A	19-09-2002	DE WO	10111230 A1 02070526 A1		19-09-2002 12-09-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.